

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA NA SELECÇÃO DO MATERIAL DE ELÉCTRODO PARA O SISTEMA $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{TEA}$

M. de Fátima Esteves, M. T. Pessoa de Amorim

Departamento de Engenharia Têxtil

Escola de Engenharia

Universidade do Minho

P-4800 Guimarães

RESUMO

Enquadrada num trabalho mais amplo sobre a redução electroquímica indirecta de corantes, a presente comunicação teve, como objectivo, a selecção de um material de eléctrodo adequado ao complexo de ferro e trietanolamina ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{TEA}$), em meio básico, usado como mediador redox. A análise dos resultados experimentais e dos voltamogramas obtidos permitiu concluir que, dos diferentes materiais testados (aço, ferro e cobre), o cobre parece ser o que permite uma transferência electrónica de maior reversibilidade.

INTRODUÇÃO

A voltametria cíclica constitui uma técnica eficaz e versátil no estudo de mecanismos de sistemas mediadores, permitindo a sua caracterização a partir dos potenciais dos picos de intensidade registados e das modificações provocadas por alteração da velocidade de varrimento¹. Por outro lado, permite o estudo comparativo de materiais de eléctrodo e do estado da superfície do mesmo².

O complexo de ferro e trietanolamina ($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{TEA}$), em meio básico, foi previamente seleccionado como o sistema mediador mais adequado ao estudo da redução electroquímica indirecta de corantes³.

Devido ao valor de potencial a que o sistema apresenta a transferência electrónica reversível (em solução aquosa, a redução $\text{Fe}^{3+}\text{-TEA}/\text{Fe}^{2+}\text{-TEA}$ dá-se a cerca de -1055 mV vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ ⁴, -1092 mV vs ESC) o mercúrio é, habitualmente, o material de eléctrodo mais utilizado no estudo por voltametria cíclica, dada a sua elevada sobretensão à libertação de H_2 ⁵.

Neste trabalho, pretendeu-se seleccionar outro material de eléctrodo, dada a especificidade das condições experimentais requeridas. Compararam-se os seguintes materiais: ferro puro, cobre electrolítico para análise, um aço comercial e um cobre comercial.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Equipamento utilizado

Os ensaios de voltametria cíclica realizaram-se numa célula de três eléctrodos : eléctrodo de trabalho no material a ser testado, eléctrodo auxiliar em platina (Ingold), eléctrodo saturado de calomelanos (Ingold) como eléctrodo de referência. A montagem experimental está representada na figura 1.

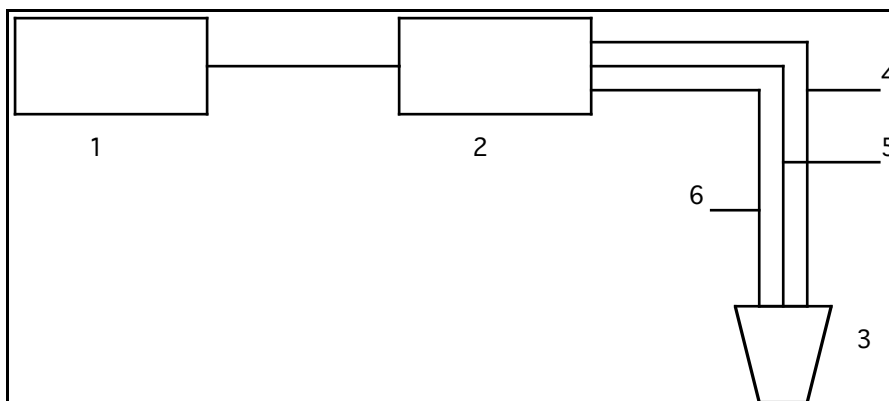


Fig. 1 - Montagem experimental usada nos ensaios de voltametria cíclica

- 1 - Gerador de ondas HI-TEK PPR 1
- 2 - Potenciostato HI-TK DT 2101
- 3 - Célula de vidro Amel para voltametria
- 4 - Eléctrodo auxiliar
- 5 - Eléctrodo de referência
- 6 - Eléctrodo de trabalho

Condições experimentais

A composição do sistema mediador manteve-se constante em todos os ensaios: 5 gl^{-1} $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 4 gl^{-1} TEA, 8 gl^{-1} NaOH. A solução foi agitada magneticamente durante 2h e filtrada com filtro 1.2 μm para remoção de precipitados eventualmente formados. Os voltamogramas foram obtidos à temperatura de 25°C, com o varrimento de potencial entre os limites -800/-1200 mV (ESC), à velocidade de 20 mVs^{-1} .

Testaram-se os seguintes materiais: Carbono vítreo, Metrohm, \varnothing 3 mm; aço comercial em fio, \varnothing 2 mm; ferro em fio, May and Baker, \varnothing 0.7 mm; cobre electrolítico em fio, Carlo Erba, \varnothing 1 mm; cobre comercial em fio, \varnothing 0.9 mm. Manteve-se constante a área de eléctrodo em contacto com a solução. De todos os materiais testados, apenas era conhecida a composição do cobre electrolítico: Sn-Sb 0.02%; Ag 0.01%; As 0.0005%; Fe 0.005%; Mn 0.001%; P 0.001%; Pb 0.02%. O carbono vítreo foi escolhido, previamente, como o material substituto do mercúrio. Contudo, devido ao valor de potencial (muito negativo) a reacção catódica em estudo era, por vezes, dissimulada pela reacção de formação de hidrogénio. Por esse motivo foi, de momento, excluído como material de eléctrodo sendo o estudo comparativo efectuado, apenas, com os restantes

materiais. No entanto, é apresentado o voltamograma obtido para o carbono vítreo, que poderá ser considerado como uma referência para o comportamento do sistema.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas figuras 2 e 3 apresentam-se, respectivamente, o voltamograma cíclico referente ao carbono vítreo e aos restantes materiais.

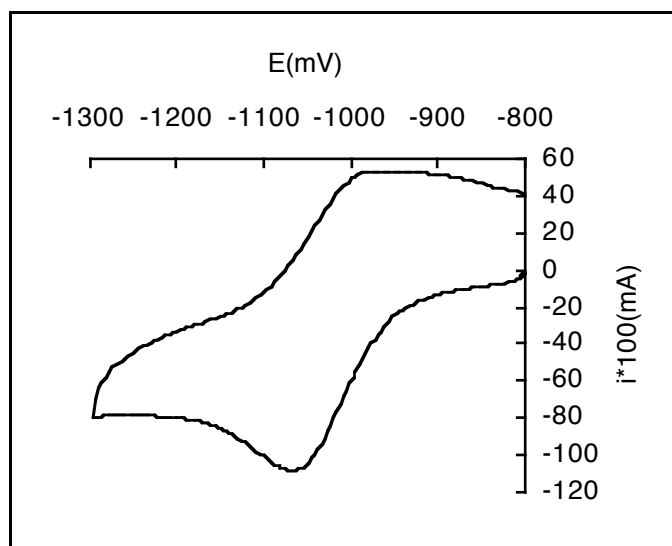


Fig. 2 - Voltamograma do sistema mediador sobre eléctrodo de carbono vítreo; $v=20 \text{ mVs}^{-1}$

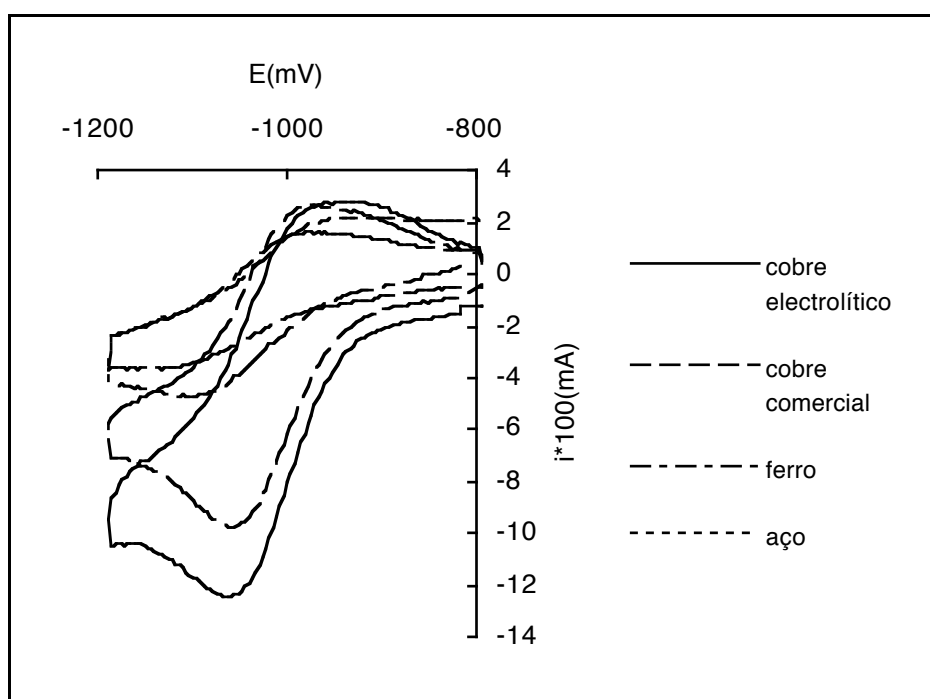


Fig. 3 - Voltamogramas do sistema mediador sobre os vários materiais; $v=20 \text{ mVs}^{-1}$

ANÁLISE DE RESULTADOS

Através do estudo comparativo dos voltamogramas obtidos (fig.3) pode constatar-se que, de um modo geral, todos os materiais estudados revelam uma situação quasi-reversível ou próxima da reversível (embora não seja atingida uma reversibilidade completa, o que pode ser devido a factores alheios à reacção em estudo). Contudo, o grau de reversibilidade evidenciado por cada uma das curvas apresentadas, seleccionadas de entre as obtidas para cada material, pode ser avaliado pela diferença entre os picos catódico e anódico, ΔE_p . Quanto menor é este valor, mais reversível é o processo. No caso presente, em que ocorre a transferência de apenas um electrão¹,

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx 59 \text{ mV}$$

Na tabela I são indicados os valores de ΔE_p determinados para cada um dos casos.

Tab. I - Valores de ΔE_p correspondentes a cada um dos materiais testados

| Material | ΔE_p (mV) |
|---------------------|---|
| Carbono vítreo | 102.0 |
| Aço | 175.9 |
| Ferro | 164.2 |
| Cobre electrolítico | 125.8 |
| Cobre comercial | 83.6 |

Analisando estes resultados, é possível observar que a menor separação entre os picos catódico e anódico, correspondente a uma maior reversibilidade, é obtida para o caso do cobre. O comportamento não é, contudo, idêntico nas duas amostras deste material sendo o cobre comercial aquele que, nas condições estudadas, evidencia uma transferência electrónica mais reversível. No entanto, existe uma diferença entre o valor teórico de ΔE_p e o valor encontrado, o que indica um processo não completamente reversível. Tal facto também é, de certo modo, confirmado pela acentuada diferença entre a intensidade do pico catódico e do pico anódico.

O comportamento menos reversível é evidenciado pelo voltamograma obtido para o aço, apresentando o valor de ΔE_p mais elevado.

CONCLUSÕES

Considerando todos os resultados obtidos nas condições experimentais utilizadas pode concluir-se que:

- Todos os materiais estudados revelam uma situação quasi-reversível ou próxima da reversível.

- O cobre parece ser o material de eléctrodo mais adequado à transferência electrónica considerada, correspondendo à situação de maior grau de reversibilidade.

- De entre os dois tipos de cobre ensaiados, cobre electrolítico para análise e cobre comercial, foi este último que proporcionou melhores resultados. A diferença de comportamentos poderá, eventualmente, estar relacionada com o facto de não apresentarem a mesma composição química. De um modo geral, o cobre destinado a aplicações eléctricas (caso do cobre comercial testado) é um cobre electrolítico de designação E.T.P. (Electrolytic Tough Pitch), em cuja composição deve constar 99.90% cobre, 0.02 a 0.07 oxigénio e outros elementos sob a forma de impurezas. O cobre electrolítico para análise utilizado não continha oxigénio na sua composição.

- Nas condições de pH e potencial necessárias à reacção do sistema redox em causa o cobre parece ser, de facto, um material de eléctrodo alternativo ao mercúrio. No entanto, o comportamento poderá ser diverso conforme o tipo de cobre utilizado, dadas as diferenças de composição dos vários tipos de cobre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1-P.T.Kissinger, W.K.Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry (Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry Series, vol.5)*, Marcel Dekker, **1983**, 86.

2-X.Shui, C.A.Frysz, D.D.L.Chung, *Carbon*, **1996**, 33, (12), 1682.

3-F.Esteves, M.T.Pessoa de Amorim, C.Comel, *4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, Lisboa, **1994**.

4-T.Bechtold, E.Burtscher, D.Gmeiner, O.Bobleter, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 306, 171.

5-D.T.Sawyer, A.Sobkowiak, J.L.Roberts,jr., *Electrochemistry for chemists*, Jonh Wiley and Sons, **1995**, 220.